

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Исследование особенностей геохимического поведения ртути в сопряженных средах является одной из актуальных и сложных задач современной геохимии. В первую очередь, это связано с её высокой миграционной подвижностью и ярко выраженной атмофильностью. Высокая скорость обмена между геохимическими резервуарами и низкие содержания ртути в них предопределяют крайнюю сложность её аналитической геохимии, противоречивость и недостоверность многих оценок содержаний. Имеющиеся в мировой литературе данные свидетельствуют о большом числе неопределенностей и недостатке количественных данных для построения адекватных моделей массообмена ртути. Отдельной проблемой является методическое обеспечение сохранности низких концентраций ртути в пробах.

Особое внимание к этому элементу связано не только с его высокой токсичностью, но и принадлежностью к группе (Cd, As, Sb, Sn, Bi, Hg, Au, Ag, Se, I), для которой при подсчёте общих геохимических балансов (из известных источников поступления) наблюдаются значимые расхождения расчётных концентраций и данных натурных измерений в воздушных аэрозолях.

Цель настоящей работы – выявление физико-химических особенностей миграции ртути в процессах обмена между континентальными геохимическими резервуарами (атмосфера, почвы и породы, континентальные воды, донные отложения). Региональные источники техногенного поступления ртути могут быть важными в геохимическом цикле, однако, для достоверного суждения о вкладах именно природных процессов необходимо увеличение аналитической достоверности определений в контактирующих геохимических средах.

В связи с этим были поставлены следующие **экспериментальные и аналитические задачи**:

- усовершенствовать методы и приёмы отбора, консервирования проб и концентрирования, в том числе, для анализа ультранизких содержаний ртути;
- разработать альтернативные методики при анализе твёрдых проб, где предполагается доминирование прочносвязанных форм ртути;
- изучить гидратацию паров Hg^0 в системе $\text{Hg}^0\text{-H}_2\text{O}$ в газопаровой фазе;
- изучить равновесие $\text{Hg}^0(\text{ж})$ - $\text{Hg}^0(\text{p-p})$, растворимость и константы Генри элементарной ртути в воде при низких температурах;
- экспериментально установить значения парциальных давлений Hg^0 в вертикальных почвенных разрезах и корах выветривания;

а также **задачи полевых исследований**:

- исследовать содержания ртути в ряду геохимических резервуаров и сред: атмосферный и поровый воздух пород, континентальные воды, почвы, коры выветривания, минеральные образования терм и вулканических извержений;
- изучить вариации содержаний ртути в атмосферном воздухе, в поровом воздухе пород и в локальных объёмах: при эвазии с поверхности акваторий и эмиссии с поверхности почв на исследуемых территориях (Северная Карелия, Северная Осетия, Владимирская Мещёра, Центральные регионы Европейской части России, Байкал и Прибайкалье, Камчатский край);

- определить региональные и временные вариации плотности потоков эмиссии ртути для оценки её природно-обусловленного поступления;
- определить величины парциальных давлений ртути Hg^0 в вертикальных разрезах пород и почв при прямых прокачках порового воздуха скважин.

Научная новизна представленной работы состоит в следующем:

- 1) в серии кинетических экспериментов с водяным паром до 180 °С впервые показано, что отсутствует аналитически значимая гидратация паров атомарной ртути парами воды в газовой фазе;
- 2) ревизованы низкотемпературные данные для процесса растворения элементарной ртути в виде $\text{Hg}^0(\text{p-p})$ и надёжно определены термодинамические функции для этой формы;
- 3) впервые определены вариации парциальных давлений Hg^0 в разрезах пород, почв и кор выветривания в различных геодинамических обстановках;
- 4) получены оценки плотности потоков как меры интенсивности процессов межрезервуарного обмена ртути при эвазии с поверхности водоёмов и эмиссии с поверхности почвенного покрова, а также для глубинной эмиссии.

Практическая значимость настоящей работы связана с возможностью использовать предложенные автором методики консервирования и концентрирования ртути для достоверного определения низких и ультранизких концентраций. Результаты работы по определению содержаний ртути в воздухе г. Москвы могут представлять интерес для органов и организаций экологического контроля г. Москвы и Московской области. Полученные данные по концентрациям ртути в поверхностных водах и почвах изученных территорий могут найти своё применение при оценке их экологического состояния. Материалы диссертационной работы могут быть использованы при проведении практических и лабораторных занятий студентов-геохимиков и студентов экологических специальностей.

Фактический материал. Работа выполнена на основе материала, собранного автором в ходе исследований в районах: Владимирская Мещёра (2006, 2008, 2010, 2011 гг.), Северная Карелия (2007, 2008, 2011 гг.), Камчатка (2006, 2007, 2009 гг.), оз. Байкал и Прибайкалье (2009, 2010 гг.), Северная Осетия (2006, 2008, 2010 гг.) по проектам РФФИ №№ 05-05-64791-а, 06-05-72550-НЦНИЛ_а, 07-05-92212-НЦНИЛ_а, 08-05-00312-а, 08-05-00581-а, 11-05-00464-а, 11-05-00572-а, 11-05-00638-а, 11-05-93107-НЦНИЛ_а. Собранный материал проанализирован лично автором в Лаборатории экспериментальной геохимии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова и обработан на основе данных методических экспериментов, полученных там же.

Общий объём использованного фактического материала составляет: 572 водные пробы, каждая из которых фильтровалась через мембранные фильтры с размером пор 0,2 мкм и подвергалась комплексу электрохимических методов измерения, в том числе *in situ*, далее жидкие пробы консервировались при последующем определении ртути и, в случае термальных вод Камчатки, микроэлементного состава (54-60 элементов); 782 твёрдые пробы, которые включали в себя горизонты почвенных разрезов, гейзериты, вулканический пепел и бокситы; более 10000 прямых и косвенных измерений содержания ртути в атмосферном воздухе, в воздухе лабораторий, в поровом воздухе пород,

а также в воздухе локальных объёмов на границе геохимических резервуаров. При обсуждении и анализе результатов в рассмотрение также включены предшествующие данные нашей лаборатории (до 350 результатов определений содержаний ртути в регионах).

Основные защищаемые положения:

1. Разработанные и модифицированные методики консервирования и определения ртути в твёрдых, жидких и газовых пробах позволили существенно понизить пределы обнаружения (до 0,5 мкг/кг – в твёрдых, до 0,2 нг/л – в жидких и до 0,2 нг/м³ – в воздушных пробах), что, в свою очередь, расширило возможности аналитически достоверного определения содержаний ртути во всех геохимических средах фоновых территорий.

2. В серии кинетических экспериментов с водяным паром до 180 °С показано, что в системе Hg⁰-H₂O отсутствует аналитически значимое комплексообразование, и концентрация элементарной ртути в газопаровой фазе целиком определяется летучестью её атомарных паров.

3. Для температур 25 и 33 °С экспериментально найдены значения константы Генри для гетерофазной реакции Hg⁰(ж) $\leftrightarrow$ Hg⁰(р-р), позволяющие рекомендовать следующие величины для равновесия паров ртути с водным раствором: lg K_H = -2,41 при 25 °С и lg K_H = -2,43 при 100 °С. Получена надёжная величина стандартной свободной энергии образования частицы Hg⁰(р-р) ($\Delta G_f^0 = 45,74$ кДж /моль).

4. Вертикальные разрезы почв и кор выветривания изученных территорий характеризуются региональной устойчивостью величин парциальных давлений ртути в зонах, удалённых от разломов, $(2,37 \pm 0,28) \cdot 10^{-12}$ атм, при более высоких и переменных значениях в зонах активных тектонических нарушений.

5. Обмен ртутью между геохимическими резервуарами закономерно отражается в циклических суточных и сезонных вариациях содержаний в атмосферном воздухе в пределах 0,2-25 нг/м³ при устойчивости средних для фоновых территорий 1,6-3,4 нг/м³ (более 2 тыс. измерений). Плотность потока [нг/м²·ч] глубинной эмиссии ртути $(1,20 \pm 0,54)$ на порядок превышает плотность потока почвенной эмиссии $(0,11 \pm 0,09)$, но обычно в 5-6 раз ниже плотности эвазионного потока в изученных нами континентальных обстановках $(6,81 \pm 5,51)$. Одновременные измерения региональных вариаций плотностей этих потоков дают важную информацию о локальной интенсивности процессов обмена ртутью в геохимических резервуарах.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав и заключения. Основной текст работы изложен на 184 страницах, включая 44 рисунка, 26 таблиц, а также в 19 приложениях на 34 страницах. Список использованной литературы включает 265 наименований, в том числе 121 на иностранном языке.

Апробация работы. Основные результаты исследований по теме диссертации докладывались и обсуждались на: Ежегодном семинаре по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (Москва, 2007, 2009, 2011); VIII и IX Международных конференциях «Новые идеи в науках о Земле» (Москва, 2009, 2011); VIII Межвузовской конференции «Экологическая

геология и рациональное недропользование (Экогеология – 2007)» (Санкт-Петербург, 2007); III Региональной школе-конференции молодых ученых «Водная среда и природно-территориальные комплексы: исследование, использование, охрана» (Петрозаводск, 2008); Ломоносовских чтениях (Москва, 2009, 2011); IV Всероссийском симпозиуме по вулканологии и палеовулканологии (Петропавловск-Камчатский, 2009); на семинаре Европейской Ассоциированной Лаборатории «Геохимия окружающей среды» (Тулуза, Франция, 2009); Международной конференции European Geosciences Union (Вена, Австрия, 2010); Международном симпозиуме «Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты» (Москва, 2010); XVI Российском совещании по экспериментальной минералогии (Черноголовка, 2010); Международной конференции Goldschmidt-2011 (Прага, Чехия, 2011); Международной конференции Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry (Киль, Германия, 2012), XIX Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов – 2012» (Москва, 2012).

По материалам диссертации опубликовано 26 работ, в том числе 2 в журналах, рекомендованных ВАК.

Благодарности. Автор благодарит своего научного руководителя Алехина Ю.В. и коллективы соавторов ряда совместных публикаций: Лапицкого С.А., Смирнову А.С., Загртденова Н.Р., Бычкова Д.А. за идеи, консультации, поддержку и помощь при обсуждении работы.

Автор выражает глубокую благодарность Самсонову А.Е. за изготовление и подготовку к исследованиям необходимого оборудования и аппаратуры. Особую признательность за помощь в проведении аналитических исследований автор выражает сотрудникам лаборатории экспериментальной геохимии кафедры геохимии МГУ Николаевой И.Ю. и Пухову В.В., а также доценту Бычкову А.Ю.

Неоценимую помощь в доступе к редкой иностранной литературе оказали сотрудники Géoscience Environnement Toulouse (GET): J. Sonke и Ильина С.М.

Большую помощь при организации и выполнении экспедиционных и аналитических работ внесли сотрудники, студенты и аспиранты МГУ: Думцев С.В., Апентьева О.В., Родионова И.П., Волкова М.М., Дроздова О.Ю., Макарова М.А., Некрасов С.Ю. и др., сотрудники Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН: Андрулайтис Л.Д., Коваль С.П., Пастухов М.В., Алиева В.И. и др., сотрудники Института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН: Карпов Г.А., Кузьмин Д.Ю., Николаева А.Г. и др.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **ВВЕДЕНИИ** обосновывается актуальность проблемы, сформулированы цель и основные задачи исследования, а также способы их решения.

ГЛАВА 1. Современное состояние проблемы

В первой главе излагаются современные представления о геохимии ртути в окружающей среде (Rasmussen, 1994; Рябошапко и др., 1999; Fitzgerald, Lamborg, 2003), её глобальном геохимическом цикле (Mason et al., 1994;

Lohman et al., 2008), а также приводятся данные, описывающие атмосферный цикл ртути (Ebinghaus, Slemr, 2000; Berga et al., 2001; Lamborg et al., 2002; Golubeva et al., 2003; Wang et al., 2006; Lin et al., 2007; Lohman et al., 2008), и источники её поступления (Varekamp, Buseck, 1986; Сухенко, 1995; Fitzgerald, 1996; Иванов, 1996; Янин, 1997; Gustin et al., 2008; Nriagu, Becker, 2003; Янин, 2004; Zambardi et al., 2009; Озерова, 2010; Озерова, 2012). Рассмотрено поведение ртути в природных водах, факторы, влияющие на её миграцию (Сухенко, 1995; Лапердина, 2000). Подробно изложен материал о потоках ртути, их плотностях (Mason et al., 1994; Rasmussen, 1994; Фурсов, 2000; Scholtz et al., 2003; Gbor et al., 2006; Denkenberger et al., 2012). Особое внимание уделяется поведению ртути на границах геохимических резервуаров при эмиссии с поверхности почв (Lindqvist et al., 1991; Scholtz et al., 2003; Choi, Holsen, 2009; Selvendiran et al., 2009; Eckley et al., 2011) и эвазии с поверхности водоёмов (Gårdfeldt et al., 2003; O'Driscoll et al., 2003; Selvendiran et al., 2009; Wollenberg, Peters, 2009; Denkenberger et al., 2012).

ГЛАВА 2. Характеристика районов исследования

Для успешного решения комплекса поставленных задач ключевым являлся выбор эталонных объектов, в том числе, как с фоновыми, так и с аномально высокими содержаниями ртути. По этому принципу в качестве объектов полевых исследований были выбраны несколько регионов. Для изучения процесса смешения природной и техногенной ртути исследованы районы, представляющие центральные области Европейской части России, Северный Кавказ и Иркутскую область. В качестве регионов, характеризующихся пониженными содержаниями ртути и в целом благоприятной экологической обстановкой, была выбрана Северная Карелия. Большой интерес для нас представлял также полуостров Камчатка как возможная ртутная провинция: особенно группа Апапельских термальных источников (Срединный Камчатский хребет), кальдера Узон и группа Дачных термальных источников и Мутновская ГеоЭС (Мутновская геотермальная система). Эти пробы, отобранные в области активной газо-гидротермальной деятельности, органично дополняют данные о природном транспорте ртути на фоновых территориях.

ГЛАВА 3. Методические основы исследования

Комплекс работ по изучению процессов миграции ртути включал в себя отбор воздушных и жидких проб, а также отбор твёрдых проб из шурфов и скважин ручного бурения с выделенных почвенных горизонтов.

Воздушные пробы включали в себя как атмосферный воздух и поровый воздух пород, так и воздух локальных объёмов на границе двух резервуаров атмосфера – почвы, атмосфера - гидросфера. Содержания ртути в поровом воздухе пород фиксировались путём откачек каптированных скважин ручного бурения глубиной до 2,5 м, обсаженных титановой трубой с уплотняющими муфтами. Эмиссия ртути с поверхности почв изучалась с помощью прокачек воздуха из почвенного круга диаметром 2,6 - 4,0 м, изолированного от атмосферы газонепроницаемой пленкой. Аналогично, эвазия с поверхности водоёмов изучалась путём прокачек воздуха локальных объёмов, ограниченных

газонепроницаемым кувертюром из полиэтилена. В процессе отбора таких проб осуществлялся обязательный параллельный контроль содержаний ртути в атмосферном воздухе, воде и почвах.

Проблемы хранения и консервации водных проб чрезвычайно важны при определении ультранизких концентраций ртути, что связано с её физико-химическими свойствами, составом водных проб и чистотой используемых реактивов (Bloom, Crecelius, 1983). Нестабильность концентраций растворённых и взвешенных форм ртути, наблюдающаяся при хранении водных проб, обусловлена следующими специфическими свойствами ртути и её соединений: 1) высокой летучестью металлической ртути и её некоторых органических соединений; 2) способностью растворённых форм ртути (II) восстанавливаться до одновалентного состояния (Alekhin et al., 1992; Покровский и др., 1995) и летучей атомарной формы в результате химических, биохимических и фотолитических процессов; 3) доминированием в водной среде неорганических и органических комплексов и соединений, обладающих различной устойчивостью в растворах; 4) высокой способностью растворённых и газовых форм ртути сорбироваться на коллоидных и взвешенных частицах, а также на поверхности пробоприёмников; 5) опасностью контаминации проб ртутью из других источников при процессах: а) десорбции примесной ртути со стенок приёмников и контейнеров, б) проникновения паров ртути из воздуха через стенки пластиковых сосудов, в) возможного взаимного обмена проб ртутью при транспортировке и хранении; 6) загрязнением проб при использовании реагентов и аппаратуры недостаточной чистоты, в особенности при работе с исходно низкими концентрациями.

Нами была изучена динамика потери ртути при использовании трёх различных консервирующих агентов: 1) азотной кислоты (HNO_3) – как стандартного агента, используемого для консервирования проб природных вод при анализе на микроэлементы методами ААС и ICP-MS и двух комбинированных: 2) перманганат калия - серная кислота ($\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$) и 3) бихромат калия - азотная кислота ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HNO}_3$) из растворов стандарта NIST SRM 3133 с концентрациями: от 0,1 до 10 мкг/л. Все растворы были приготовлены на дистиллированной воде после деионизации на установке EASY PURE II фирмы «BARNSTEAD». Все использованные реактивы имели квалификацию о.с.ч. и предварительно проверены на содержание в них ртути. Мониторинг концентраций осуществлялся в течение двух месяцев со следующей периодичностью: через 3 суток, через неделю, через 2, через месяц и через 2 месяца. Все измерения сопровождалось обязательным контролем концентраций в холостых пробах. Во всех холостых пробах сигнал был ниже предела обнаружения (0,01 мкг/л). В периоды между измерениями все анализируемые растворы хранились в холодильнике при температуре 4 °С.

При подкислении растворов азотной кислотой (стандартная матрица 3% HNO_3 имеет $\text{pH} \approx 0,14$) уже через сутки терялось до 58 % ртути. Мы отмечаем, что использование комбинированных консервантов существенно минимизирует потери, начиная с концентраций более 0,5 мкг/л. Для матрицы $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$

потери составили от 2,0 до 4,3 %, а для матрицы $K_2Cr_2O_7 + HNO_3$ - от 1,1 до 2,9 %, даже при низких исходных концентрациях.

Самым оптимальным консервантом является $K_2Cr_2O_7 + HNO_3$, поскольку концентрации ртути в растворах в диапазоне от 0,1 до 10 мкг/л в течение двух месяцев практически сохраняются – все вариации укладываются в интервал аналитической ошибки метода. Комбинированный консервант ($KMnO_4 + H_2SO_4$) можно применять для проб, концентрации ртути в которых заведомо больше, чем 0,5 мкг/л. Для большинства пресных вод использование данного консерванта нами не рекомендуется и вероятны потери ртути из проб до 50 %.

Для построения градуировочных графиков при термоэвакуации использовались государственные стандартные образцы (ГСО) почв СЧТ-2 и СЧТ-3, СДПС-2 и СДПС-3, ССК-2 и ССК-3, загрязнённые ртутью и тяжёлыми металлами в аттестованных концентрациях (НПО «Тайфун», Обнинск). Для построения градуировочных графиков при использовании метода «холодного пара» готовились стандартные растворы разбавлением государственного стандартного образца состава водного раствора ионов ртути (9К-1) ГСО 8004-93 (ООО «Центр стандартных образцов и высокочистых веществ», Санкт-Петербург), NIST SRM 3133 (National Institute of Standards and Technology, США) и MSS-135-05241 (Manufacturers Standardization Society, Япония).

Массовые определения концентраций ртути в пробах проводились нами на универсальном комплексе ртутемерическом УКР-1МЦ (Гладков, Семёнов, 2002) и с помощью приставок УВН-1А и ПАР-3м (НПЭФ «ЭкОН», г. Москва) в Лаборатории экспериментальной геохимии МГУ в соответствии с МУК 4.1.1468-03, МУК 4.1.1469-03 и МУК 4.1.1471-03 для воздуха, жидких и твёрдых проб, соответственно. Аналитические возможности этого прибора при определении низких и, особенно, ультранизких концентраций ограничены. В пробах, имеющих низкие природные содержания ртути, часто необходимо предварительное концентрирование ртути. Концентрирование на сорбенте даёт возможность хранения и транспортировки проб до мест измерения. В качестве сорбента на ртуть чаще всего используется золото, т.к. растворимость ртути в твёрдом золоте при комнатной температуре составляет 16,7%. При этом образуются интерметаллические соединения $AuHg_2$, Au_2Hg и Au_3Hg (Гавзе, 1966). Использование нами золотого сорбента является оправданным и, в силу большей химической устойчивости золота по сравнению с альтернативными платиной и серебром, т.к. сорбция паров ртути может происходить в потоке газов с разнообразными элементами и их соединениями (Фурсов, 2000).

Для отбора воздушных проб использовался весьма эффективный сорбент, который был синтезирован в Лаборатории экспериментальной геохимии МГУ методом осаждения элементарного золота на синтетический цеолит. $K_2Na_2Ca(Al_6Si_{30}O_{72}) \cdot 21H_2O$ - синтетический клиноптилолит с осаждённым золотом структурно устойчив до 700 °С, что позволяет эффективно поглощать ртуть, а также многократно его регенерировать, удаляя ртуть золотой амальгамы прокаливанием (Алехин и др., 2003). Площадь удельной поверхности золочёного клиноптилолита составляет 10,4 м²/г. Это значение получено методом БЭТ по криптону в ИЭМ РАН (г. Черноголовка).

Предел обнаружения прибора УКР-1МЦ достаточно велик (составляет 10 нг/м³ по паспортным данным), поэтому необходимы были дополнительные методические работы для увеличения возможностей определения реальных концентраций ртути в незагрязненном атмосферном воздухе, при общемировом фоне в незагрязненном атмосферном воздухе 1,5 – 2,5 нг/м³ (Ebinghaus, Slemr, 2000; Ebinghaus et al., 2001; Фурцов, 2000; Berga et al., 2001; Lamborg et al., 2002; Sheu et al., 2002; Munthe et al., 2003; Golubeva et al., 2003; Poissant et al., 2005; Wang et al., 2006; Lin et al., 2007; Lohman et al., 2008; Leinert et al., 2008; Ермаков, 2010; Овсепян, Фёдоров, 2011). В связи с этим встала задача понизить предел обнаружения. Методические эксперименты со стандартными колонками с золочёным цеолитом позволили понизить предел обнаружения с 10 до 0,2 нг/м³, что в полной мере позволило использовать УКР-1МЦ при анализе атмосферного воздуха на фоновых территориях. Достигнуто хорошее согласие данных по прямым прокачкам воздуха с помощью УКР-1МЦ с ранее полученными данными для этих же территорий с использованием независимой методики прокачек через колонки с золочёным цеолитом. Это позволило рассматривать массив ранних и наших аналитических данных как однородный.

При работе с жидкими пробами мы также столкнулись с проблемой недостаточно низкого предела обнаружения при анализе пресных и ультрапресных вод. За основу была взята методика, развитая Андрулайтис Л.Д. (Институт геохимии СО РАН имени А.П. Виноградова, г. Иркутск). После её модификации для решения наших задач перманганатная ловушка была заменена на хроматографическую колонку с сорбентом, и восстановителем ртути был выбран 1% NaBH₄ (вместо 10% SnCl₂). Объёмы вводимой пробы и восстановителя, а также времена барботирования были оптимизированы экспериментально. Нагнетание воздуха осуществлялось микрокомпрессором с автономным питанием. При многократном повторении этой процедуры осуществлялось накопление ртути на колонке до достижения количеств, необходимых для представительного анализа. Сорбент колонок анализировался методом термоэвакуации при помощи приставки УВН-1А. Этой методикой нам удалось понизить предел обнаружения в 250 раз с 0,05 мкг/л до 0,2 нг/л.

Метод термоэвакуации находит широкое применение в лабораториях мира благодаря отсутствию этапа подготовки проб и возможностью анализа валентных форм ртути. Однако невозможность определения ртути в пробах с высоким содержанием органического вещества (ОВ) и некоторых проб с наличием прочносвязанных форм заставила нас прибегнуть к кислотному разложению твёрдых проб в микроволновой печи, модифицированному к условиям работ нашей лаборатории. Это позволило решить проблему анализа твёрдых проб с высоким содержанием ОВ и структурно связанной ртути.

Отдельной задачей определения ртути твёрдых образцов термодесорбцией (до 450 °С) является доказательство полноты её извлечения. Для решения этой проблемы выборка из 27 образцов почв, илов и гейзеритов была параллельно подвергнута кислотному разложению с нашим стандартным аналитическим окончанием методом ААС. Частично эти данные приведены в табл. 1, и при небольшом систематическом расхождении независимых методов (7%), мы

убеждаемся, что при такой термоэвакуации вся ртуть количественно переходит в газовую фазу. Это даёт нам основание широко использовать термоэвакуацию как способ определения валовых содержаний ртути в твёрдых образцах. Для экспериментов по определению парциальных давлений паров элементарной ртути в поровом воздухе пород и почвенных разрезов было также принципиально важно выделить из суммы поглощённых форм долю легко эвакуируемых, т.е. физически адсорбированных паров атомарной ртути. Для этого в ряде экспериментов температура термоэвакуации ограничена 120 °С.

Табл. 1. Сравнительные результаты определения ртути (мкг/г) в природных твёрдых образцах с использованием двух различных методов

Название пробы	Описание пробы	Содержание Hg, мкг/г	
		термодесорбция	кислотное разложение
Shurf-2/2011	Сев. Карелия, гумусовый почвенный горизонт	0,022±0,001	0,019±0,002
ПШ-1/2	Мещёра, почвы гумусового горизонта	0,026±0,003	0,020±0,002
ПШ-1/3	Мещёра, почвы иллювиально-железистого горизонта	0,014±0,002	0,013±0,001
Е-1/1	Мещёра, донные илы оз. Ершевик	0,756±0,026	0,685±0,021
Е-1/2	Мещёра, донные отложения оз. Ершевик	1,351±0,034	1,256±0,034
OR-9/2011 (F+Ah)	Сев. Карелия, гумусовый горизонт почв близ руч. Восточный	0,032±0,003	0,028±0,002
OR-9/2011 (Bf1)	Сев. Карелия, иллювиально-железистый горизонт почв	0,029±0,004	0,027±0,002
ПЭТ-09/1	Камчатка, кальдера Узон, болотистые почвы	0,064±0,004	0,059±0,006
zplake-1/3	Сев. Карелия, донные отложения оз. Ципринга	0,026±0,002	0,024±0,001
protok-1/3	Сев. Карелия, донные илы протоки оз. Ципринга	0,130±0,007	0,123±0,003
И 9-2	Камчатка, кальдера Узон, гейзерит	8,477±0,102	10,804±0,173

Результаты этой главы обосновывают первое защищаемое положение.

ГЛАВА 4. Экспериментальные исследования

4.1. Экспериментальное изучение гидратации паров атомарной ртути парами воды в системе Hg^0-H_2O

Изучение гидратации паров ртути в газопаровой фазе в системе Hg^0-H_2O проводилось стандартным автоклавным методом при 180 °С (Алехин и др., 2002). Эта температура довольно близка к максимальным температурам образования ртутных месторождений, т.е. параметры характеризуют условия переноса форм. Основной вопрос, который решался в наших экспериментах – гидратируются ли пары ртути парами воды? Если этот процесс количественно значим, он должен повлиять на оценки масштабов переноса различных форм элементарной ртути (гидратированных и негидратированных) в газопаровой фазе и в атмосфере. Ответ на этот вопрос достаточно важен, т.к. известно, что

элементарная ртуть быстро вымывается дождями из атмосферы (Pleijel, Munthe, 1995; Гальперин и др., 1998 и др.).

Для количественной оценки доли гидратированных паров (газовых гидратных комплексов ртути) фторопластовые микроконтейнеры с известным количеством жидкой ртути уравнивались в титановых и стальных автоклавах различных объёмов (от 3 до 40 см³) при переменных давлениях паров воды. Было поставлено 2 кинетические серии, различающиеся временем переуравнивания – 48 и 72 часа. Закалка проводилась при комнатной температуре. Испарившиеся за это время количества ртути определялись методом потери массы. Использовались электронные весы, позволяющие определять дефицит массы с точностью до 0,000001 г. Результаты 2-ой кинетической серии экспериментов приведены в табл. 2 и на рис. 1.

Табл. 2. Результаты второй кинетической серии автоклавных экспериментов (длительность - 72 часа)

№ опыта	$\Delta m_{\text{Hg}(0)} \text{ (пар)} \text{ г}$	$\lg p_{\text{общ.}}$	$\lg X_{\text{Hg}^0}$
9	0,000165	0,95	-2,97
10	0,000178	1,01	-3,01
11	0,001518	-1,22	-0,73
12	0,002277	0,75	-2,71
14	0,001784	0,72	-2,77

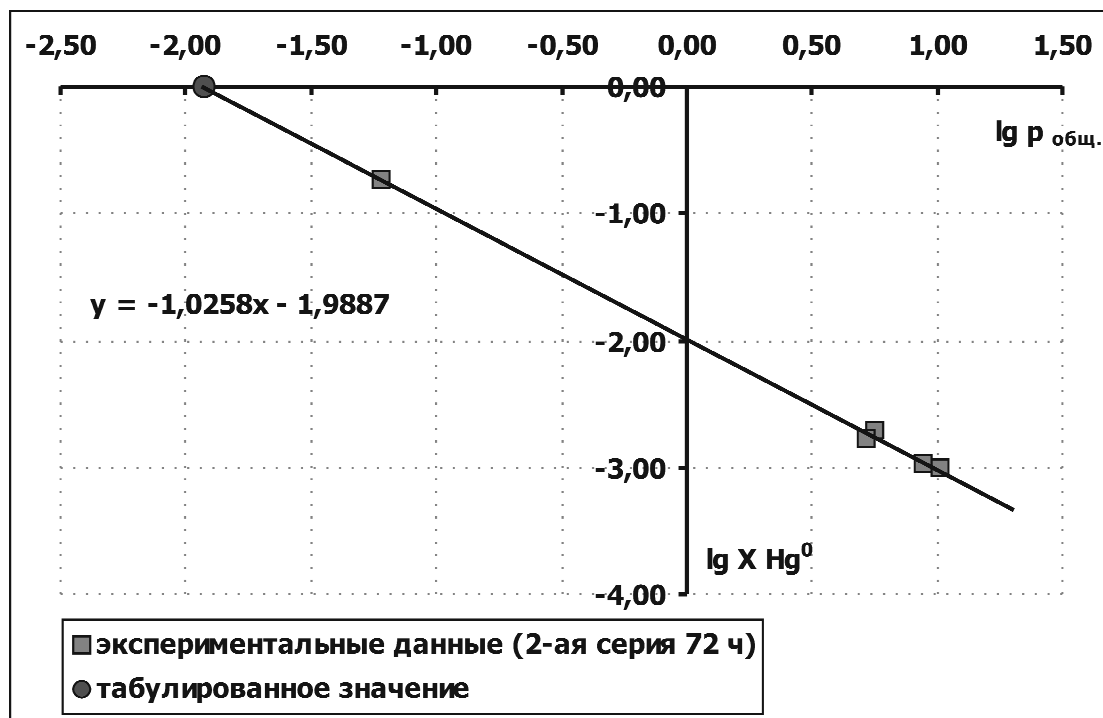


Рис. 1. Мольная доля ртути в газовой фазе системы $\text{Hg}^0\text{-H}_2\text{O}$ при 180 °С (2-ая серия – длительность 72 часа)

В сериях работ по растворимости и комплексообразованию в малоплотных флюидах Алехиным Ю.В и его учениками показано (Алехин, Вакуленко, 1987;

Vakulenko et al., 1990; Алехин и др., 1994; Migdisov et al., 1995), что зависимость мольной доли доминирующей растворённой формы от давления газа-растворителя как комплексобразователя определяется простой формулой: $d \lg X_{\text{Hg}(0)} / d \lg P = n - 1$, где n - гидратное число, где, например, $X_{\text{Hg}(0)}$ – мольная доля Hg^0 в газовой фазе. Для случая негидратируемой газовой формы ($n = 0$) было предсказано, что угловой коэффициент графика $\lg X - \lg p$ должен быть равен -1, а предельное значение общего давления при $X_{\text{Hg}(0)} = 1$ будет отвечать давлению пара над фазой чистого конденсированного компонента, когда $\lg p = \lg p_{\text{Hg}(0)}$.

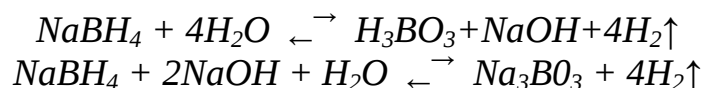
В 72-часовой серии все экспериментальные точки достаточно закономерно лежат на зависимости (рис. 1), отвечающей негидратированной форме, т.е. просто атомарным парам ртути. Если бы пары ртути гидратировались, то появление в газовой фазе других форм (гидратных комплексов элементарной ртути), привело бы к увеличению общей концентрации ртути в паровой фазе, что ни в одном из случаев отмечено не было. Во всех случаях количества ртути, испарившиеся в автоклавы различных объёмов, практически точно соответствуют парциальному давлению (давлению насыщенного пара при данной температуре и давлениях) паров жидкой ртути. Аппроксимированное из экспериментальных данных давление пара ртути в системе $\text{Hg}^0\text{-H}_2\text{O}$ при $\lg X_{\text{Hg}(0)} = 0$ отвечает $\lg p = -1,94$, что весьма незначительно отличается от хорошо известного и табулированного значения давления насыщенного пара Hg^0 при 180°C ($\lg p = -1,93$) (Вукалович, 1971) в краевой системе (рис. 1).

Результаты этого раздела обосновывают второе защищаемое положение.

4.2. Экспериментальное изучение равновесия $\text{Hg}^0(\text{ж})\text{-Hg}^0(p\text{-}p)$ и растворимости элементарной ртути в воде

Значительное количество публикаций посвящено валовой растворимости элементарной ртути в воде (Reichardt, Bonhoeffer, 1931; Stook et al., 1934; Pariand, Archinard, 1952; Moser, Voight, 1957; Choi, Tuck, 1962; Spencer, Voight, 1968; Glew, Hames, 1971; Сорокин, 1973; Onat, 1974; Sanemasa, 1975; Сорокин и др., 1978; Okouchi, Sasaki, 1983; Clever et al., 1987; Сорокин и др., 1988;). Эти данные можно разделить на две группы. При высоких температурах, в области значительных давлений паров ртути зависимость логарифма моляльности ртути от обратной температуры носит линейный характер. Большое число работ для интервала $20 - 120^\circ\text{C}$ вдоль линии давления насыщенного пара воды, при кажущейся согласованности данных и единстве температурной зависимости растворимости, находятся в очевидном противоречии с высокотемпературными (рис. 3). Нами впервые изучена растворимость элементарной ртути и её доминирующих форм при варьировании окислительно-восстановительными условиями (Алехин и др., 2011). Необычная нелинейность зависимости $\lg m - 1/T$ при очевидном $\Delta C_p = 0$ для простых реакций типа $\text{Hg}^0(\text{ж}) - \text{Hg}^0(p\text{-}p)$ заставляет предполагать смену доминирующей формы в растворе в области низких температур. Нами была выдвинута версия о полном доминировании формы $\text{Hg}^0(p\text{-}p)$ при высоких температурах, когда растворимость элементарной ртути в воде высока, и преобладании окисленных форм ртути при низких.

Серия экспериментов по изучению растворимости элементарной ртути в воде при различных Red-Ox-условиях проведена нами в интервале температур 20–40 °С. Небольшое количество металлической ртути помещалось в колбы с 2,5 литрами дважды дистиллированной воды. Через вводы в колбах осуществлялось барботирование газов и пробоотбор. Первая колба оставлена равновесной с атмосферным воздухом, через две другие под давлением пропусклся аргон на протяжении 15 минут. В третью колбу изначально был добавлен борогидрид натрия, гидролиз которого обеспечивал генерацию водорода и восстановительную обстановку. Восстановление происходит за счёт водорода, образующегося в ходе суммарной реакции гидролиза борогидрида натрия NaBH_4 как сильного восстановителя в воде при низких температурах:



Таким образом, для водных растворов была решена методическая задача раздельного определения нуль-валентной формы ртути и валового содержания окисленных форм. При низких температурах в кислородной и аргоновой средах возникают аналитически доминирующие количества её окисленных форм, концентрация которых продолжает непрерывно расти, что свидетельствует о постоянном окислении поверхности ртути водой. В сильно восстановительной обстановке при 20 °С система быстро достигает равновесия с концентрацией элементарной ртути 1,95 мкг/л. Положение ртути в ряду напряжений металлов не является препятствием для возникновения доминирующих концентраций окисленных форм при крайне низкой растворимости $\text{Hg}^0(\text{p-p})$ и малой упругости паров ртути в области стандартных температур и Red-Ox-условий.

Проведённые эксперименты по растворимости ртути в интервале низких температур в различных Red-Ox-условиях подтвердили это предположение. Это доказывается практически абсолютным совпадением наших данных по растворимости ртути в восстановительных условиях с экстраполированными на 25 °С высокотемпературными данными (рис. 2).

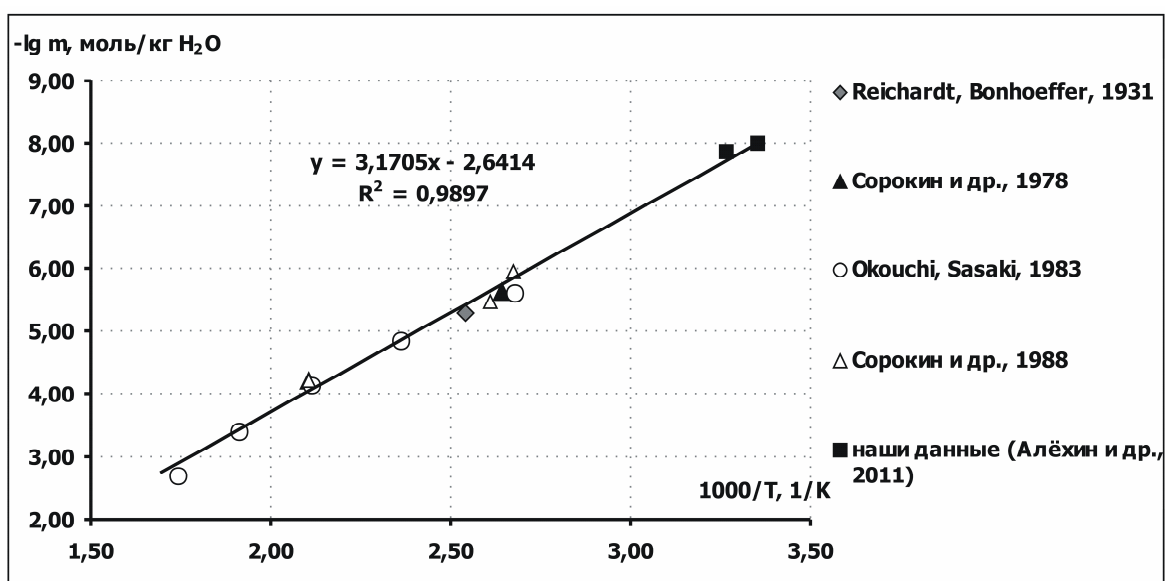


Рис.2. Линейность растворимости ртути в форме Hg^0 в воде как функции обратной температуры с учётом наших данных

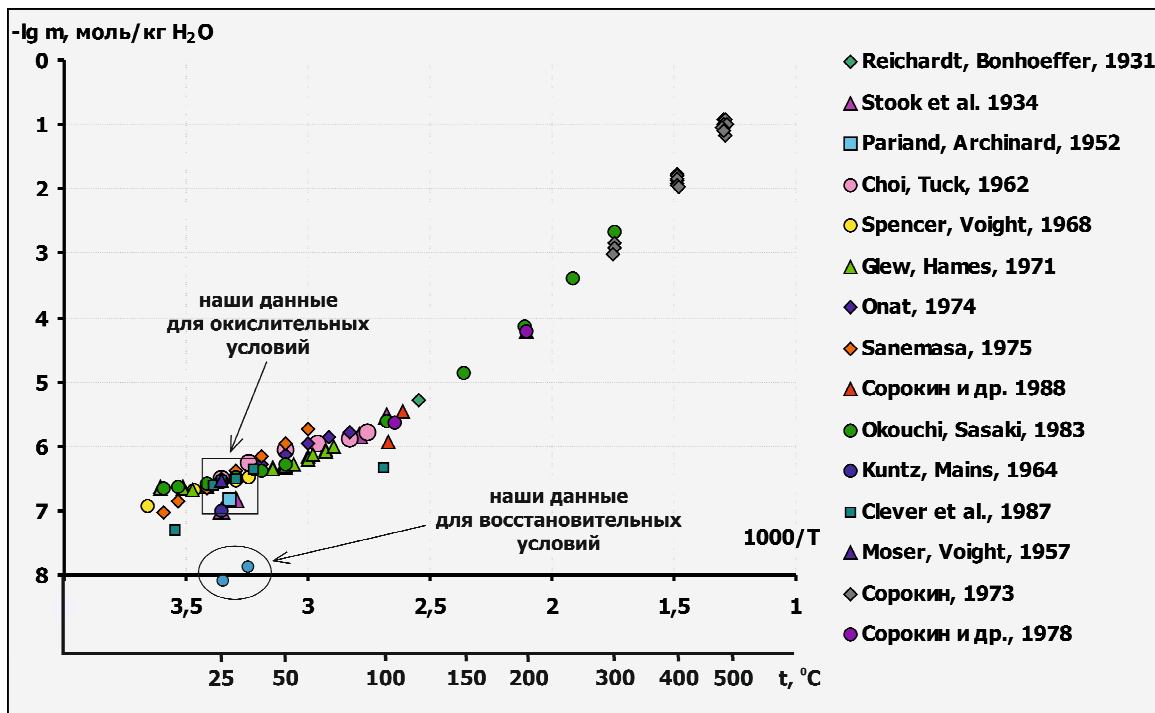


Рис. 3. Растворимость ртути в воде как функция обратной температуры. Положение наших результатов в ряду экспериментальных данных различных авторов

Линейная экстраполяция для $\text{Hg}^0(\text{p-p})$ даёт величину растворимости 1,99 мкг/л. Нами экспериментально получено значение 1,95 мкг/л. Эта величина на полтора порядка концентрации ниже, чем валовая растворимость в виде других валентных форм в окислительных условиях. Положение наших низкотемпературных данных в ряду работ других авторов отображено на графиках (рис. 2, 3).

Данные этого раздела обеспечивают третье защищаемое положение.

4.3. Эксперименты по адсорбционному насыщению парами ртути пород различного состава

Возможность выделения из суммы поглощённых форм ртути доли физически адсорбированных паров открыла перспективу впервые в мировой практике измерить и рассчитать парциальные давления паров атомарной ртути в поровом воздухе и изучить устойчивость этого значения в геологических разрезах. Впервые этот метод оценки парциального давления паров ртути в различных регионах при использовании исходных значений концентраций ртути, адсорбированных поверхностью различных образцов, и сравнении этих значений с величинами после адсорбционного насыщения, развит в 2004 году (Алехин и др., 2004). Мы, используя этот метод, провели оценки региональной устойчивости величины летучести паров ртути в поровом воздухе.

Эксперименты по адсорбционному насыщению проводились на образцах пород и почв, отобранных по разрезам из шурфов и скважин. Образцы были отобраны из различных почвенных горизонтов, а также из кор выветривания. До начала экспериментов и по окончании производилось измерение валового содержания ртути в пробах, а также анализ на термические формы. При этом

анализ валового содержания ртути по разрезам почв различных регионов, как и указывает большинство авторов (Таусон и др., 1995; Фурцов, 2000; Alriksson, 2001; Matilainen et al., 2001; Han et al., 2003; Fernández-Martínez et al., 2005; Malikova et al., 2008; Skyllberg, 2010; Santos-Francés et al., 2011), показал, что распределение ртути по разрезу почв всегда неоднородно, и её закономерно больше в гумусовых горизонтах почв (рис. 4), а также в горизонтах, обогащённых гидроокислами железа. Нами показано, что неоднородности валового распределения не сопровождаются изменениями найденных парциальных давлений Hg^0 .

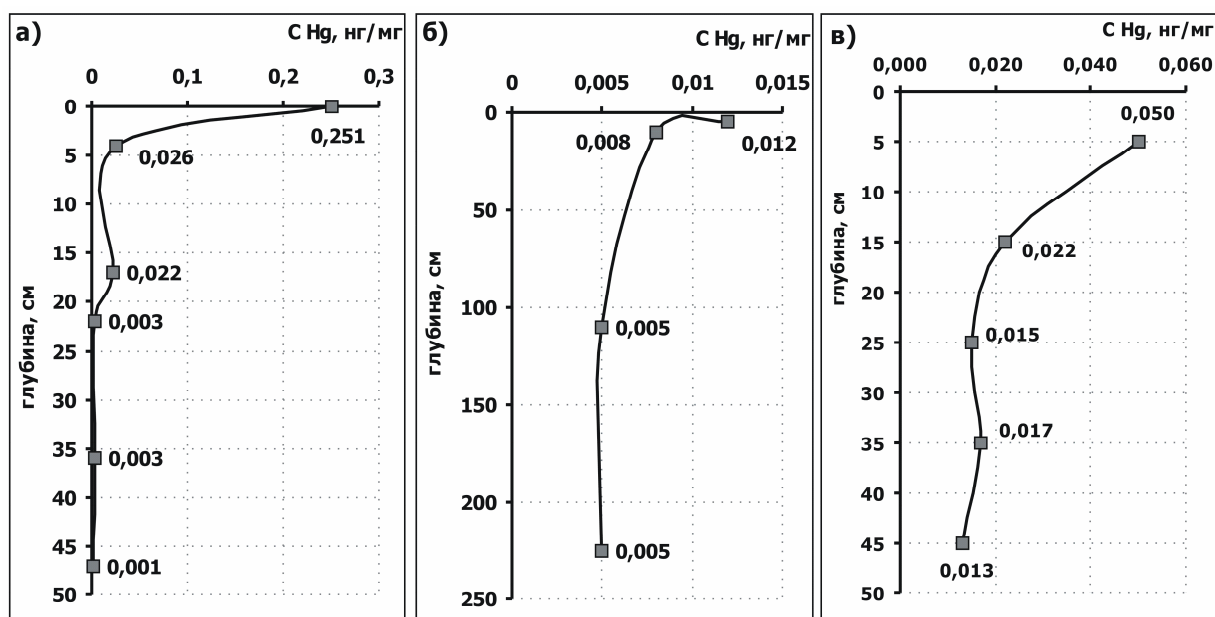


Рис. 4. Распределение валовых концентраций ртути в почвенных разрезах различных регионов: а) шурф в Северной Карелии, оз. Ципринга; б) скважина ПШ-2 во Владимирской Мещёре; в) шурф в Северной Осетии

Появилась возможность изучения изменений в разрезах парциального давления паров именно элементарной ртути, найденных из экспериментов по адсорбционному насыщению образцов. Оказалось, что накопление ртути в горизонте «А» в виде других форм не сопровождается изменениями найденного парциального давления и связано с преобладанием других менее летучих форм.

Значение парциального давления в поровом воздухе находилось при делении величины давления насыщенных паров на отношение содержаний адсорбированной Hg^0 в насыщенном и исходном образце по формуле:

$$p_{иск.} = (C_{иск.} / C_{нас.}) \times p_{нас.}, \text{ где}$$

$p_{иск.}$ – искомое значение парциального давления Hg^0 в поровом воздухе пород [атм]; $C_{иск.}$ – содержание адсорбированной ртути в исходном образце, найденное при термоэвакуации до $120^{\circ}C$ [нг/мг]; $p_{нас.}$ – давление насыщенного пара над жидкой ртутью при $t = 20^{\circ}C$ [атм], ($p_{нас.} = 1,71 \cdot 10^{-6}$ атм); $C_{нас.}$ – содержание адсорбированных паров ртути в образце после насыщения [нг/мг].

Устойчивость оценок средних значений парциальных давлений Hg^0 и их вариации в различных геодинамических обстановках приведены в табл. 3 и 4. Эти величины нами сопоставляются с прямыми определениями парциальных

давлений атомарной ртути при полевых прокачках порового воздуха скважин, результаты которых также приведены в табл. 3, 4.

Табл. 3. Оценки средних значений парциального давления Hg^0 в районах, удалённых от активных тектонических нарушений

Регион	Среднее значение $p_{\text{парц.}}$ 10^{-12} атм	
	по экспериментальным данным	по прямым прокачкам порового воздуха из скважин
Республика Гвинея	$1,95 \pm 0,05$	-
Северная Карелия	$2,94 \pm 0,66$	2,19
Владимирская Мещёра	$1,99 \pm 0,01$	2,46
Северная Осетия	$1,86 \pm 0,04$	-

Табл. 4. Оценки средних значений парциального давления Hg^0 в зонах активных тектонических нарушений

Разломная зона	Среднее значение $p_{\text{парц.}}$ 10^{-12} атм	
	по экспериментальным данным	по прямым прокачкам порового воздуха из скважин
Кандалакшский разлом	$7,67 \pm 1,75$	9,53
Байкальский рифт	$30,5 \pm 10,4$	37,2
Южный Адайком-Казбекский разлом	$12,1 \pm 0,2$	11,5

Удовлетворительное согласие данных двух независимых методов, по нашему мнению, свидетельствует в пользу достоверности найденных величин парциальных давлений и открывает хорошие перспективы их определения при поиске тектонических зон с повышенными плотностями потоков ртути.

Информация раздела обосновывает четвёртое защищаемое положение.

ГЛАВА 5. Результаты исследований геохимического поведения ртути на рассматриваемых территориях

5.1. Содержания ртути в атмосферном воздухе изученных территорий

По результатам наших многочисленных серий прямых прокачек атмосферного воздуха (более 2 тысяч) получены данные, которые однозначно подтверждают известный вывод о том, что содержания в атмосферном воздухе подвержены закономерным суточным вариациям и находятся в зависимости от климатических условий (Pleijel, Munthe, 1995; Schroeder et al., 1998; Гальперин и др., 1998; Steffen et al., 2002; Климов и др., 2004; Steffen et al., 2005). В период

дождей и ливней содержания ртути в атмосферном воздухе стремятся к пределу обнаружения (т.е. происходит её вымывание из атмосферы), а в солнечные периоды они несколько выше и достигают нескольких десятков нг/м³, что связано с периодами активизации термоэмиссии Hg⁰. Мониторинговые наблюдения показали, что вариации довольно значимы и меняются ото дня ко дню. Отличие состоит лишь в том, что в районах, удалённых от явных источников загрязнений, колебания происходят в небольших пределах (табл. 5).

Табл. 5. Оценка среднего содержания ртути в атмосферном воздухе различных регионов

Исследуемый регион	Оценка среднего C_{Hg} в атмосферном воздухе, нг/м ³	Вариации содержаний, нг/м ³
Северная Карелия	3,4 (128 изм.)	0,2-9,0
Северная Осетия	1,6 (1184 изм.)	0,2-23,7
Владимирская Мещёра	1,9 (362 изм.)	0,2-9,8
Иркутская область	2,1 (25 изм.)	0,3-4,6
Московская, Ярославская, Архангельская области	3,1 (35 изм.)	2,2-4,3
Камчатский край (вне зоны терм)	2,7 (150 изм.)	0,5-13,0
Москва	5,4 (380 изм.)	0,2-47,6

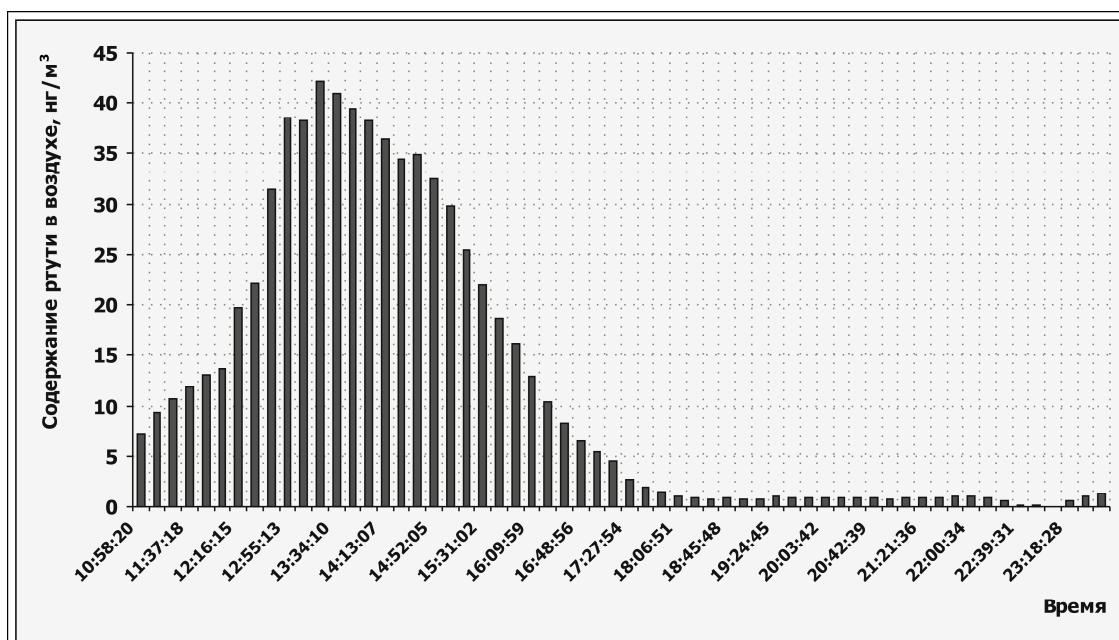


Рис. 5. Суточные вариации содержаний ртути в атмосферном воздухе г. Москвы 23.02.2007 г. в районе Московского Университета на высоте 100 м

Например, для атмосферного воздуха Северной Карелии (район оз. Ципринга; г. Кивакка; район базы на р. Нурис) по данным 2007, 2008 и 2011 гг. содержания колеблются от 0,2 до 9,0 нг/м³. Во Владимирской Мещёре по

данным 2006, 2008, 2010 гг. содержания варьируют от 0,2 до 9,8 нг/м³. Для Северной Осетии (район с. Нижний Унал) по данным 2008, 2010 гг. колебания содержания ртути в атмосфере происходят в пределах 0,2 до 9,0 нг/м³, и в периоды циклонических атмосферных потоков значения возрастали до 23,7 нг/м³. Для Камчатки (район г. Петропавловск-Камчатский; пос. Эссо; Апапельских термальных источников; влк. Мутновский; кальдеры Узон) по данным 2007, 2009 гг. интервал обычных колебаний отвечает общемировым значениям: 0,5 –13,0 нг/м³ (однако наблюдаются аномально высокие значения: максимальные (до 240,0 нг/м³) характерны для района Апапельских термальных источников, содержащих отложения киновари, а также для атмосферного воздуха в районе влк. Мутновский – до 83,1 нг/м³).

При мониторинговых проkachках атмосферного воздуха г. Москвы было установлено, что в условиях мегаполиса основную роль играют все те же факторы (сезон, погодные условия), что и на фоновых территориях. Эти факторы и формируют суточный цикл ртути в атмосфере (рис. 5). Более высокие концентрации утром и днём частично связаны с эмиссией из грунтов, почв и поверхностей зданий под воздействием солнечной радиации, а основной источник ртути в атмосфере в условиях мегаполисов - это почвенная пыль, содержащая адсорбированные формы ртути, которые также улетучиваются при солнечном воздействии. Важными источниками аэрозолей, содержащих ртуть, являются ТЭЦ и автомобильный транспорт.

Содержания ртути при проkachках атмосферного воздуха г. Москвы в период сильного задымления в результате лесных и торфяных пожаров в августе 2010 г. достигали 350 нг/м³. Ранее Алехиным Ю.В. с соавторами (Алехин и др., 2004) фиксировалось среднее содержание ртути в атмосфере в аналогично засушливое лето 2002 г., которое составило 300 нг/м³, что составляет значение ПДК для атмосферного воздуха населённых мест.

Наши расчёты показывают: для того, чтобы содержание ртути в атмосфере в стометровом слое от поверхности Земли повысилось на 1 нг/м³, необходимо испарить с поверхности земного шара 60000 тонн ртути. Если учесть, что ежегодная мировая добыча ртути близка к 6 000 тонн и её всю равномерно испарить, то содержание её в атмосферном воздухе в стометровом слое от поверхности Земли повысится лишь на 0,1 нг/м³. Полагаясь на эти расчёты, можно судить о масштабах естественного циклического поступления ртути в атмосферу и её вымывания, которые остаются главными природными процессами массообмена между геохимическими резервуарами.

5.2. Интенсивность межрезервуарного обмена как плотность потока компонента

Изучение интенсивности циклического массообмена между почвами, водами и атмосферой в результате эмиссии и атмосферных выпадений не может ограничиваться анализом концентраций ртути в отдельных компонентах исследуемых сред. Важной характеристикой интенсивности процесса является такой параметр как плотность потока ртути.

По нашим данным средние содержания ртути в атмосферном воздухе в различных регионах России в большинстве случаев соответствуют общемировым фоновым значениям (1,6–3,4 нг/м³). При этом в многочисленных каптированных скважинах этих же территорий были получены устойчивые содержания ртути в поровом воздухе пород в пределах 5–20 нг/м³. Адсорбционно-десорбционные процессы и интенсификация эмиссии с поверхности почв в солнечное время достаточно очевидны, что заставляет нас оперировать не только найденными содержаниями, но и подробнее исследовать плотности потоков глубинной и почвенной эмиссии.

Величина потока ртути в атмосферу с поверхности почвенного покрова зависит от интенсивности источника в почве или на глубине, скорости десорбции ртути с частиц почвы и горных пород, температуры, пористости, степени аэрации почвы, молекулярной и турбулентной диффузии ртути на границе раздела литосфера – атмосфера (Фурсов, 2000).

Главным в методах изучения локальных массообменных процессов является надёжное определение концентрационного отклика в природном резервуаре (или в его известном локальном объеме, временно отделенном от остальной части геохимического резервуара) при изменении условий миграции. Именно в этом смысл наших определений потоков ртути при эвазии и эмиссии по изменению во времени концентрации ртути под воздушным куполом, накрывающим локальную часть акватории («кувертюра») или почвы («почвенный круг»). При этих измерениях, помимо концентрации как функции времени, необходимо знать объём локального резервуара и величину разделяющей поверхности. Таким образом, плотность потока рассчитывалась по формуле:

$$j = C \cdot U, \text{ где}$$

j - плотность потока, [нг/м²·ч], [пг/м²·с];

C - стационарная или интегральная концентрация ртути, нг/м³;

U - линейная скорость на различные моменты времени, [м/ч], [м/с].

Линейная скорость потока рассчитывалась по формуле:

$$U = V/S_{\text{пов.}}, \text{ где}$$

V – объёмная скорость откачки, [м³/ч], [м³/с];

$S_{\text{пов.}}$ - площадь разделяющей поверхности (каптированного стакана скважины, «почвенного круга» и «кувертюра») [м²].

В работе (Стахеев, 2005) отмечается высокая чувствительность плотности потока паров ртути к сейсмическим колебаниям. Зарегистрированные значения плотности потока ртути на окраине Душанбе варьировали в пределах 0,04-40 нг/м²·ч. Этот факт ещё раз подтверждает целесообразность введённого Озеровой Н.А. термина «ртутное дыхание Земли» (Озерова, 1978).

В таблицах 6, 7, 8 приведены плотности потоков глубинной эмиссии, эмиссии с поверхности почв и эвазии на изученных нами территориях в различное время суток, различные сезоны и годы. Следует отметить, что среднее фоновое значение плотности потока для территории СССР, по данным

И. И. Степанова (Иванов, 1996), близко к $0,25 \text{ нг/м}^2 \cdot \text{с}$ ($0,9 \text{ нг/м}^2 \cdot \text{ч}$), но данных по отдельным регионам территории России в последние годы явно недостаточно.

Табл. 6. Плотности потока глубинной эмиссии ртути по данным каптированных скважин

Исследуемый регион	Оценки средней плотности потока Hg^0 , $\text{нг/м}^2 \cdot \text{ч}$	Примечание
Иркутская область	$2,07 \pm 0,38$ (7 изм.)	зона Байкальского рифта (залив М. Орсо)
	$1,08 \pm 0,19$ (3 изм.)	периферия разломной зоны (залив М. Орсо)
Северная Карелия	$1,09 \pm 0,21$ (10 изм)	близ оз. Ципринга
Владимирская Мещёра	$0,47 \pm 0,22$ (13 изм.)	Мещёрская учебно-научная станция МГУ
Северная Осетия	$1,28 \pm 0,35$ (3 изм.)	южная зона Адайком-Казбекского разлома

Для каптированных скважин в районе мыса Орсо (Малое море, Байкал) достигнуто хорошее согласие оценок плотности потока ртути методом натекания в ствол каптированной скважины при остановках прокачек и при определении минимальной стационарной концентрации и содержаний при длительных прокачках методом исчерпания. В разломной зоне в течение 7 суток при прокачке со скоростью 1 л/мин из забойной зоны объёмом $0,005 \text{ м}^3$ концентрация уменьшилась с 470 нг/м^3 до стационарного уровня $20,7 \text{ нг/м}^3$, что соответственно приводит к средним значениям плотностей потока эмиссии, найденным двумя методами, $2,07 \text{ нг/м}^2 \cdot \text{ч}$ и $1,82 \text{ нг/м}^2 \cdot \text{ч}$. Для скважины в периферийной зоне разлома аналогичными методами получена величина плотности потока $1,08 \text{ нг/м}^2 \cdot \text{ч}$. Глубинная эмиссия платформенной области Владимирской Мещёры в 3 раза ниже, значений по Байкальскому рифту, и составляет $0,32\text{-}0,63 \text{ нг/м}^2 \cdot \text{ч}$. Измеренные нами повышенные значения плотностей потоков в Карельском регионе $1,22$ и $1,12 \text{ нг/м}^2 \cdot \text{ч}$ также связаны с близостью района наших работ к Кандалакшскому разлому, как и в случае Байкальского рифта. Найденное нами высокое значение плотности потока $1,28 \text{ нг/м}^2 \cdot \text{ч}$ для Северной Осетии (село Тиб) характеризует поступление ртути из Южного Адайком-Казбекского разлома как области сочленения Скифской и Аравийской плит.

Для эмиссии с поверхности почвы в Карелии («почвенный круг») отмечаются значительные вариации концентраций от 8 до 528 нг/м^3 в течение нескольких суток при средней плотности потока эмиссии в дождливую погоду $0,18 \text{ нг/м}^2 \cdot \text{ч}$ и $0,48 \text{ нг/м}^2 \cdot \text{ч}$ - в солнечную. Высокие значения объясняются более интенсивной эмиссией из почв, в отличие от средних плотностей потока осенью для Владимирской Мещеры $0,06 \pm 0,01 \text{ нг/м}^2 \cdot \text{ч}$, при вариациях концентраций от 3 до 20 нг/м^3 и для кальдеры Узон (Камчатки) $0,02 \text{ нг/м}^2 \cdot \text{ч}$ при вариациях концентраций от 3 до 10 нг/м^3 .

Для Байкальского региона значение плотности потока эмиссии с поверхности почв в жаркий летний период составляет $0,09 \text{ нг/м}^2\cdot\text{ч}$. Для села Нижний Унал в Северной Осетии плотность потока почвенной эмиссии варьирует $0,02\text{-}0,38 \text{ нг/м}^2\cdot\text{ч}$ (при среднем $0,13 \text{ нг/м}^2\cdot\text{ч}$). Доля поступления ртути с поверхностной пластины почвы мощностью 5 см (на примере Сев. Осетии), изменяется в зависимости от вариаций плотности потока и соответствует суточным колебаниям почвенной эмиссии из круга $1,5\text{-}1000 \text{ нг}$, при общем содержании ртути в почве поверхности круга $1,5\cdot 10^5 \text{ нг}$. Мы убеждаемся, что суточное поступление ртути с поверхности почвы составляет варьирующую, но малую долю от общего содержания в почве. По расчётам для других рассматриваемых территорий эта доля остаётся также малой по сравнению с общим резервом ртути, способным к эмиссии. Так, к примеру, приведённые в работе (Varekamp, Buseck, 1986) средние оценки почвенной эмиссии фоновых территорий составляют $0,11\text{-}0,36 \text{ нг/м}^2\cdot\text{ч}$.

Табл. 7. Плотности потока эмиссии ртути с поверхности почв

Исследуемый регион	Оценки средней плотности потока Hg^0 , $\text{нг/м}^2\cdot\text{ч}$	Сезон
Владимирская Мещёра	$0,06\pm 0,01$ (7 изм.)	осень
Камчатка, Узон	$0,02\pm 0,02$ (2 изм.)	осень
Иркутская область, Байкал	$0,09\pm 0,03$ (9 изм.)	лето
Северная Карелия	$0,26\pm 0,09$ (17 изм.)	лето
Северная Осетия	$0,13\pm 0,10$ (22 изм.)	лето

Табл. 8. Плотности потока ртути при эвазии с поверхности водоёмов

Исследуемый регион	Водоём	Оценки средней плотности потока Hg^0 , $\text{нг/м}^2\cdot\text{ч}$	Сезон
Владимирская Мещёра	оз. Ершевик	$1,54\pm 0,08$ (7 изм.)	осень
Северная Карелия	залив р. Палойоки	$2,47\pm 0,13$ (5 изм.)	лето
	оз. Ципринга	$16,42\pm 2,45$ (9 изм.)	лето

Обращает на себя внимание (табл. 8), что на акваториях плотности потоков эвазии ртути для всех регионов в среднем на $0,5\text{-}1,5$ порядка выше, чем эмиссия из почв. В локальных объемах эти процессы массообмена поверхность воды - атмосфера выражены ярко, о чем свидетельствуют эвазионные прокачки из-под газонепроницаемых «кувертиров» с акваторий изученных регионов. В Карелии для акватории оз. Ципринга значения плотности потока эвазии $14,68\text{-}18,15 \text{ нг/м}^2\cdot\text{ч}$ при вариациях концентраций до 720 нг/м^3 отвечают обстановкам с затопленным лесом. Однако, в заливе р. Палойоки значения плотности потока

эвазии значительно ниже и колеблются в пределах 2,32-2,71 нг/м²·ч. Во Владимирской Мещёре для акватории оз. Ершевик значение плотности потока эвазии составляет 1,48-1,59 нг/м²·ч при вариациях концентраций от 11 до 56 нг/м³. Наше внимание к сравнению данных по темпам эвазии для оз. Ципринга (Кумская система водохранилищ) и Братскому водохранилищу связано с тем, что при затоплении водохранилищ с невырубленными лесами и погребенными под слоем воды почвами интенсифицируются процессы восстановления и эвазии ртути, в особенности её метилированных форм (Winfrey, Rudd, 1990; Babiarz et al., 2001; Heyes et al., 2006; Mason et al., 2006; Jackson et al., 2008; Muresan et al., 2008; Kritee et al., 2009). Для стандартных озёрных ситуаций (оз. Ершевик, Владимирская Мещёра, залив р. Палойоки, Сев. Карелия) плотность потока эвазии на порядок ниже. В сравнении с нашими данными плотности потоков прибрежной эвазии в Швеции варьируют в пределах 0-8,8 нг/м²·ч (Gårdfeldt et al., 2001), с поверхности озёр в Канаде - в пределах 0-13 нг/м²·ч (Boudala et al., 2000), с поверхности оз. Онтарио в Северной Америке – 0-9 нг/м²·ч (Poissant et al., 2000). В работе (Denkenberger et al., 2012) приводятся данные по средним плотностям эвазионного потока для Великих Озёр – 0,6 нг/м²·ч, для континентальных вод в целом – 0,9 нг/м²·ч.

По более ранним оценкам Расмуссена (Rasmussen, 1994) средние плотности потока эмиссии для континентальной коры могут варьировать в пределах 2,16-4,68 нг/м²·ч. Наши данные по долговременным прокачкам (мониторинг в течение многих суток) свидетельствуют о том, что плотности потока глубинной эмиссии, в том числе, в обычных платформенных ситуациях и активных тектонических зонах, а также почвенной эмиссии значимо ниже (табл. 6-8). Эвазионные потоки с поверхности континентальных вод по нашим и вышеприведённым литературным данным существенно выше и, возможно, они наиболее объективно характеризуют стационарную континентальную эмиссию, т.к. при процессах почвенной эмиссии всегда наблюдается концентрирование ртути в гумусовых горизонтах, т.е. происходит перехват глубинного потока. По нашим результатам и данным других работ (Шикина и др., 1993; Озерова, 2012) наблюдаются аномально высокие плотности потоков ртути в областях активной термальной и вулканической деятельности, однако такие обстановки весьма локальны.

Эта глава обеспечивает достоверность пятого защищаемого положения.

ВЫВОДЫ К ГЛАВАМ 3-5:

1. Развита методика консервирования водных проб и их концентрирования для вод с исходно низкими концентрациями ртути, которые позволили снизить предел обнаружения до 0,2 нг/л.
2. Метрологически обоснован метод концентрирования ртути атмосферного и порового воздуха путём сорбции на колонке с золочёным клиноптилолитом, что позволило понизить предел обнаружения ртути в воздухе до 0,2 нг/м³.
3. Разработанный метод кислотного разложения твёрдых проб в микроволновой печи позволил анализировать валовые концентрации ртути в твёрдых пробах с высоким содержанием ОВ и преобладанием её прочносвязанных форм.

4. В газовой фазе системы $\text{Hg}^0\text{-H}_2\text{O}$ парциальное давление ртути не зависит от парциального давления воды, т.е. отсутствует комплексообразование.
5. В области низких температур, на фоне крайне малой растворимости $\text{Hg}^0(\text{p-p})$ и невысокой упругости паров ртути, её положение в ряду напряжений металлов не является препятствием для доминирования окисленных форм.
6. Результаты экспериментов по адсорбционному насыщению исходных образцов пород и почв позволяют рассчитать парциальные давления паров элементарной ртути в скважинах и почвенных разрезах.
7. Измеренные и рассчитанные плотности потока глубинной эмиссии элементарной ртути для изученных регионов варьируют в пределах 0,25-2,45 нг/м²·ч с интенсификацией по разломам, в особенности для термальных полей, где они достигают значительных величин в интервале 11,4-1000 мкг/м²·ч.
8. Найденные плотности потока эмиссии элементарной ртути с поверхности почвенного покрова и растительности для изученных регионов достигают значения 0,50 нг/м²·ч с закономерной активизацией при увеличении интенсивности солнечной радиации.
9. Рассчитанные плотности потока ртути при эвазии с поверхности водоёмов для изученных территорий колеблются в пределах 1,46-18,87 нг/м²·ч.

Список опубликованных работ по теме диссертации:

1. **Мухамадиярова Р.В.** Исследование потоков эмиссии, эвазии и механизмов межрезервуарной миграции ртути. // Бюллетень МОИП. Отдел Геологический. М.: МГУ, 2011. Т. 86, вып. 6, с. 64-71.
2. **Алехин Ю.В., Загртденов Н.Р., Мухамадиярова Р.В.** Равновесие $\text{Hg}^0(\text{ж}) - \text{Hg}^0(\text{p-p})$ и растворимость элементарной ртути в воде. // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология, 2011, №6, с. 61-63.
3. **Алехин Ю.В., Лапицкий С.А., Мухамадиярова Р.В.** Новые результаты исследований отдельных составляющих геохимического цикла ртути // Тез. докл. Еж. Семинара по эксп. минералогии, петрологии и геохимии (ЕСЭМПГ – 2007), ОНТИ ГЕОХИ РАН, с. 5-6.
4. **Алехин Ю.В., Лапицкий С.А., Мухамадиярова Р.В., Подольская М.М., Пухов В.В.** Новые результаты исследования природных и техногенных составляющих геохимического цикла ртути. Тез. докл. «VIII Международной конференции «НОВЫЕ ИДЕИ В НАУКАХ О ЗЕМЛЕ», М.: РГГРУ, 2007.
5. **Алехин Ю.В., Лапицкий С.А., Мухамадиярова Р.В., Пухов В.В.** Новые результаты исследований отдельных составляющих геохимического цикла ртути // Электрон. науч.-информ. журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН», № 1(25)'2007, М.: ИФЗ РАН, 2007.
6. **Алехин Ю.В., Лапицкий С.А., Мухамадиярова Р.В.** Новые результаты исследования природных и техногенных составляющих геохимического цикла ртути. Сборник докладов «VIII Международной конференции «НОВЫЕ ИДЕИ В НАУКАХ О ЗЕМЛЕ», РГГРУ, 2007, т.3, с.15–18.
7. **Мухамадиярова Р.В.** Развитие методики осаждения ртути на золоченом клиноптилолите при исследованиях воздушных проб // Тез. докл. Восьмой

межвуз. конф. «Экологическая геология и рациональное недропользование (Экогеология – 2007)», С-Пб., 2007, с. 222-223.

8. **Мухамадиярова Р.В.**, Алехин Ю.В., Лапицкий С.А. Результаты определения вариаций содержания ртути в твердой, жидкой и газовой фазах территории России // Материалы III Региональной школы-конференции молодых ученых «Водная среда и природно-территориальные комплексы: исследование, использование, охрана». Петрозаводск. Карельский научный центр РАН, 2008, с. 79-84.

9. Алехин Ю.В., Лапицкий С.А., **Мухамадиярова Р.В.**, Самсонов А.Е. Экспериментальные и аналитические методы исследования процессов межрезервуарного микроэлементного обмена. // Тез. докл. Семинара по эксп. минералогии, петрологии и геохимии (ЕСЭМПГ – 2008), ОНТИ ГЕОХИ РАН.

10. Алехин Ю.В., Лапицкий С.А., **Мухамадиярова Р.В.**, Самсонов А.Е. Экспериментальные и аналитические методы исследования процессов межрезервуарного микроэлементного обмена. // Электрон. науч.-информ. журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН», № 1(26)'2008, М.:ИФЗ РАН, 2008. URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2008/informbul-1_2008/elaborate-1.pdf

11. Алехин Ю.В., Макарова (Фроликова) М.А., **Мухамадиярова Р.В.** Закономерности полиэлементной газовой и аэрозольной эмиссии. // IX Международная конференция «Новые идеи в науках о Земле», Секция S-XXXI. Доклады. М., 2009, ОГГРУ, т.3, с.266.

12. Алехин Ю.В., Лапицкий С.А., Макарова (Фроликова) М.А., **Мухамадиярова Р.В.** Геохимическое значение процессов аэрозольного переноса // Тез. докл. Еж. Семинара по эксп. минералогии, петрологии и геохимии (ЕСЭМПГ – 2009), ОНТИ ГЕОХИ РАН, с. 4-5.

13. Алехин Ю.В., Лапицкий С.А., Макарова (Фроликова) М.А., **Мухамадиярова Р.В.**, Карпов Г.А., Кузьмин Д.Ю. Геохимическое значение процессов аэрозольного переноса // Электронный научно-информационный журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН» №1(27)'2009 ISSN 1819 – 6586. Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2009 года (ЕСЭМПГ-2009). URL: <http://onznews.wdcb.ru/publications/asempg/geoecol-1.pdf>

14. Алехин Ю.В., Карпов Г.А., Лапицкий С.А., **Мухамадиярова Р.В.**, Николаева А.Г. Поведение ртути в Апапельских термальных источниках (Камчатка) // Вулканизм и геодинамика: Материалы IV Всероссийского симпозиума по вулканологии и палеовулканологии. – Т.2. – Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН, 2009, с. 688-690. URL: http://www.kscnet.ru/ivs/conferences/symposium_4/abstr/abs6-2.pdf

15. **Мухамадиярова Р.В.**, Смирнова А.С. Развитие новых методических подходов и результаты анализов содержаний ртути в сопряженных геохимических резервуарах // Тез. докл. научной конференции «Ломоносовские чтения – 2009», секция геология, подсекция геохимия. МГУ им. М.В. Ломоносова, 2009. URL: <http://geo.web.ru/pubd//2009/04/15/0001182162/27.pdf>

16. **Renata V. Mukhamadiyarova**, Yuri V. Alekhin, Gennady A. Karpov, and Marina A. Makarova Geochemical and thermodynamic specificity of volcanic,

hydrothermal and soil aerosols // Geophysical Research Abstracts. Vol. 12, EGU2010-4647-2, 2010.

URL: <http://meetingorganizer.copernicus.org/EGU2010/EGU2010-4647-2.pdf>

17. Алехин Ю.В., **Мухамадиярова Р.В.**, Смирнова А.С. Методические исследования в области геохимии низких содержаний ртути в сопряженных геохимических резервуарах // Материалы Международного симпозиума «Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты». – М.: ГЕОХИ РАН, 2010, с. 43-47.

18. Алехин Ю.В., Карпов Г.А., **Мухамадиярова Р.В.**, Смирнова А.С. Сравнительный анализ содержаний ртути в термальных водах Камчатки и пресных континентальных водах // Доклады XVI Российского совещания по экспериментальной минералогии. Черноголовка, 2010, с. 132-133.

19. Алехин Ю.В., Карпов Г.А., Кузьмин Д.Ю., Макарова М.А., **Мухамадиярова Р.В.**, Николаева И.Ю. Геохимические и термодинамические особенности аэрозольных форм переноса: вулканогенные, гидротермальные и почвенные // Доклады XVI Российского совещания по экспериментальной минералогии. Черноголовка, 2010, с. 131.

20. Алехин Ю.В., Загртденов Н.Р., **Мухамадиярова Р.В.**, Смирнова А.С. Экспериментальное исследование растворимости металлической ртути в воде // Тез. докл. Еж. Семинара по эксп. минералогии, петрологии и геохимии (ЕСЭМПИГ – 2011), ОНТИ ГЕОХИ РАН, с. 4-5.

21. Алехин Ю.В., Загртденов Н.Р., **Мухамадиярова Р.В.**, Смирнова А.С. Экспериментальное исследование растворимости металлической ртути в воде // ВЕСТНИК ОНЗ РАН, ТОМ 3, NZ6006, doi:10.2205/2011NZ000136, 2011.

URL: <http://onznews.wdcb.ru/publications/v03/asempg11ru/2011NZ000136R.pdf>

22. Yuri V. Alekhin, Sergey A. Lapitsky and **Renata V. Mukhamadiyarova**. Behavior of mercury in thermal sources of Kamchatka // Goldschmidt Conference Abstracts, 2011, p. 420.

URL: <http://www.goldschmidt2011.org/abstracts/finalPDFs/420.pdf>

23. Yuri V. Alekhin, Nail R. Zagrtdenov and **Renata V. Mukhamadiyarova**. Experimental research of metal mercury solubility in water // Goldschmidt Conference Abstracts, 2011, p. 421.

URL: <http://www.goldschmidt2011.org/abstracts/finalPDFs/421.pdf>

24. **Мухамадиярова Р.В.**, Смирнова А.С., Загртденов Н.Р. Развитие методик определения ртути в твёрдых образцах // Тез. докл. научной конференции «Ломоносовские чтения – 2011», секция геология, подсекция геохимия. МГУ им. М.В. Ломоносова, 2011.

URL: <http://geo.web.ru/db/msg.html?mid=1186049&uri=smirnova.html>

25. **Renata V. Mukhamadiyarova**, Yuri V. Alekhin, Sergey A. Lapitsky. Scales of influence of natural and technogenic mercury sources on environment // EMPG2012 Conference Abstracts, 2012, p. 109.

URL: <http://www.empg2012.uni-kiel.de/Abstractvolume.pdf>

26. Манджиева Г.В., **Мухамадиярова Р.В.** Определение содержания ртути в нефти методом атомной абсорбции // Материалы XIX Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов – 2012», секция геология, подсекция геохимия. М., 2012.